

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

15.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 2 日
Date of Application:

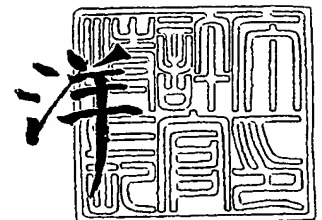
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 2 4 3 6 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 2 4 3 6 1]

出 願 人 出 光 興 産 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 IDS1540A
【提出日】 平成15年12月22日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08J 3/12
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番1号
 【氏名】 森山 幸治
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番1号
 【氏名】 勇崎 省一
【特許出願人】
 【識別番号】 000183657
 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100086759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡辺 喜平
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013619
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0200132

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

軟質ポリオレフィン系樹脂を熔融状態とし、

次いで、前記樹脂を、樹脂の融点 (T_m-D) 以下の温度まで降温しながら熔融混練する工程を含む、軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

【請求項 2】

前記軟質ポリオレフィン系樹脂の降温速度が、 $5 \sim 300^\circ\text{C}/\text{min}$ である請求項 1 に記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

【請求項 3】

前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、炭素数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンを、メタロセン触媒を使用して重合した重合体である請求項 1 又は 2 に記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

【請求項 4】

前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、下記 (1) 及び (2) を満たす、請求項 1～3 のいずれかに記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

(1) 融点 (T_m-D) が $20 \sim 120^\circ\text{C}$ の結晶性樹脂である

(2) 結晶化時間が 3 分以上である

【請求項 5】

前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、下記 (3) を満たすポリプロピレンである請求項 1～4 のいずれかに記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

(3) PP 立体規則性指数 $[\text{mm}]$ が $50 \sim 90 \text{ mol}\%$

【請求項 6】

前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、下記 (4) を満たす 1-ブテン重合体である請求項 1～4 のいずれかに記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

(4) PB 立体規則性指数 $\{(\text{mmmm}) / (\text{mmrr} + \text{rmmr})\}$ が 20 以下

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかに記載の造粒方法によって造粒した軟質ポリオレフィン系樹脂造粒物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法及び造粒物

【技術分野】

【0001】

本発明は、軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法に関する。特に、軟質ポリオレフィン系樹脂のべとつきを低減し、造粒物のブロッキング等を防止できる造粒方法に関する。

【背景技術】

【0002】

軟質ポリオレフィン系樹脂は、環境負荷の大きい軟質塩化ビニル樹脂の代替品として、フィルム等の原料に広く使用されている。

軟質ポリオレフィン系樹脂は、その性質上、低分子量成分を多く含むことから、その造粒物の表面が粘着性を示すことがある。このため、重合した軟質ポリオレフィン樹脂を、製品として取り扱いやすいサイズに造粒する際、汎用樹脂の一般的な造粒方法である、シートカット方式、ストランドカット方式、空中ホットカット方式、水中ホットカット方式等で造粒すると、造粒物同士が粘着し塊を形成（ブロッキング）しやすいという問題があった。このため、他の汎用樹脂と比較して、低温で取り扱う必要があり、また、造粒物表面に離型剤を塗布する等の対策が必要であるため、造粒物の生産効率が低いという問題があった。

【0003】

軟質ポリオレフィン樹脂の造粒方法としては、例えば、軟質ポリオレフィン樹脂造粒物の中央部と表層部の平均球晶径を制御することによって、軟質ポリオレフィン樹脂造粒体の表面粘着性を改良する方法が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

また、樹脂を下向きの複数個の出口を有する押出ダイから下方の冷却水槽に向けて押出し、ダイ出口の下面で回転式カッターにより切断してペレットとし、この切断された直後のペレットに対して、下方より離型剤含有冷却水を散水する方法が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。

【0004】

しかしながら、これらの方法は、特定の樹脂組成物を使用する必要や、造粒物表面に離型剤を塗布する必要があった。このため、造粒物の生産性向上の要請から、さらなる改善が求められていた。

【特許文献1】 特開平7-258422号公報

【特許文献2】 特開平7-88839号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記課題に鑑み、軟質ポリオレフィン系樹脂を効率的に造粒する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この課題を解決するため、本発明者らは鋭意研究した結果、軟質ポリオレフィン系樹脂を熔融させ、次いで、この熔融樹脂をその融点以下まで冷却しながら、攪拌・混練した後、に造粒することで、得られる造粒物のべとつき感が減少することを見出し、本発明を完成させた。

本発明によれば、以下の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法及び造粒物が提供される。

1. 軟質ポリオレフィン系樹脂を熔融状態とし、次いで、前記樹脂を、樹脂の融点（ $T_m - D$ ）以下の温度まで降温しながら熔融混練する工程を含む、軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。
2. 前記軟質ポリオレフィン系樹脂の降温速度が、 $5 \sim 300^\circ\text{C}/\text{min}$ である1に記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

3. 前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、炭素数3～20の α -オレフィンを、メタロセン触媒を使用して重合した重合体である1又は2に記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

【0007】

4. 前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、下記(1)及び(2)を満たす、1～3のいずれかに記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

(1) 融点(T_m-D)が20～120℃の結晶性樹脂である

(2) 結晶化時間が3分以上である

5. 前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、下記(3)を満たすポリプロピレンである1～4のいずれかに記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

(3) PP立体規則性指数[m]が50～90mol%

6. 前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、下記(4)を満たす1-ブテン重合体である1～4のいずれかに記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

(4) PB立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が20以下

7. 1～6のいずれかに記載の造粒方法によって造粒した軟質ポリオレフィン系樹脂造粒物。

【発明の効果】

【0008】

本発明の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法では、造粒時における樹脂の過度の冷却、又は造粒物表面への離型剤の塗布等が不要であるため、造粒物の生産効率を向上することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下本発明の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法について説明する。

図1は本発明の造粒方法を説明するためのフロー図である。

本発明の造粒方法は、オレフィン単体を重合・溶媒脱揮して得られる重合体を、加熱して熔融状態とし、次いで、この樹脂を、樹脂の融点以下の温度まで冷却しながら攪拌・混練する。この処理を経た樹脂を造粒し、製品である造粒物を得る。

図1に示す工程のうち、重合体回収までの工程については、当技術分野において一般的に実施されている方法が採用できる。

【0010】

回収された重合体について、本発明の造粒方法では、樹脂を加熱し、熔融状態にする。軟質ポリオレフィン系樹脂の加熱温度は、樹脂を熔融状態にすることができる温度であればよく、具体的には樹脂の融点以上、好ましくは、融点+20℃～融点+60℃であればよい。

樹脂の熔融には、一般に使用される装置、例えば、熱媒体又は電気ヒーター等を使用できる。

【0011】

次に、熔融状態にした樹脂を、樹脂の融点以下の温度まで降温しながら熔融混練する。

混練機としては、融点以下の樹脂を均一に混練できる能力を有するものであればよく、例えば、バッチ式では、ミキシングロール又はインテンシブミキサー等が、連続式では、単軸混練機又は二軸混練機等を用いることができる。

これら混練機の温度制御は、混練機外周にジャケットを設け、加熱・冷却することで実施できる。加熱は、電気ヒーター、熱水、蒸気又は熱油等を用いることができる。冷却方法は、冷却水又は低温油等を用いることができる。攪拌機を有する機器については、軸内に、通水又は通油できるような構造のものを採用することができる。

【0012】

この樹脂の熔融混練時の温度は、樹脂のガラス転移温度(T_g)以上、かつ融点(T_m-D)以下とする。この際、融点(T_m-D)以下の温度では、樹脂の粘度が急激に上昇し、均一な混練が困難となる。このため、工業的には、[融点(T_m-D)-30℃]～

融点 ($T_m - D$) の範囲内の温度が好ましい。

尚、本明細書において、樹脂の融点 ($T_m - D$) は、示差走査型熱量計 (DSC) を用い、10mg の試料を窒素雰囲気下、10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの、最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義する。

【0013】

樹脂の溶融混練時の降温速度は、5～300℃/minであることが好ましい。降温速度が5℃/minより遅い場合では、実機において目標温度に到達することができないおそれがあり、300℃/minを超える場合では、冷却効率が悪く、また、混練機的能力上困難となるおそれがある。降温速度は、好ましくは5～100℃/min、より好ましくは10～50℃/minである。

【0014】

上記の工程を経た軟質ポリオレフィン系樹脂は、表面のべとつきが低減されるため、通常の造粒方法、例えば、コールドカット方式として、シートカット方式、ストランドカット方式、ホットカット方式として、空中ホットカット方式、水中ホットカット方式等により造粒できる。

【0015】

本発明の造粒方法が適用できる軟質ポリオレフィン系樹脂は、特に制限はなく、一般のものに適用できるが、特に、炭素数3～20の α -オレフィンを、メタロセン触媒を使用して重合した重合体に好ましく適用できる。メタロセン触媒を使用して重合した重合体は、分子量及び組成分布が均一であることから、結晶核を誘発する成分が著しく少ないためである。

【0016】

炭素数3～20の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等を挙げることができる。これら α -オレフィンの単独重合体でもよく、共重合体でもよい。共重合体の場合には、上記の α -オレフィンの他、エチレンを含んでいてもよい。好ましくは、プロピレン系重合体及び1-ブテン系重合体である。

【0017】

メタロセン系軟質ポリオレフィン樹脂は、シクロペンタジエニル環を有する周期律表第4属の遷移金属化合物及びメチルアルミノキサンあるいは周期律表第4属の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物と有機アルミニウム化合物からなるメタロセン系触媒の存在下で、上記の α -オレフィンを重合させることにより製造することができる。

主触媒のシクロペンタジエニル環を有する周期律表第4属の遷移金属化合物としては、シクロアルカジエニル基又はその置換体、具体的には、インデニル基、置換インデニル基及びその部分水素化物からなる群から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基あるいはシリレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするジルコニウム、チタン、及びハフニウム化合物である。即ち、遷移金属化合物は、H. H. Brintzinger et al, J. Organometal. Chem., 288, 63 (1985) に記載のエチレン-ビス- (インデニル) ジルコニウムジクロリドや、J. Am. Chem. Soc., 109, 6544 (1987) に記載のエチレン-ビス- (インデニル) ハフニウムジクロリド、H. Yamazaki et al, Chemistry Letters, 1853 (1989) に記載のジメチルシリルビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス (2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドあるいはこれらの錯体のハフニウムジクロリド等のジルコニウム及びハフニウム化合物の立体硬質 (stereorigid) キラル (chiral) 化合物である。

【0018】

具体的に例示すれば、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（4-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（5-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（6-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（7-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（2, 3-ジメチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（4, 7-ジメチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、エチレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル）ハフニウムジクロリド、エチレンビス（4-メチル-1-インデニル）ハフニウムジクロリド、エチレンビス（5-メチル-1-インデニル）ハフニウムジクロリド、エチレンビス（6-メチル-1-インデニル）ハフニウムジクロリド、エチレンビス（7-メチル-1-インデニル）ハフニウムジクロリド、エチレンビス（2, 3-ジメチル-1-インデニル）ハフニウムジクロリド、エチレンビス（4, 7-ジメチル-1-インデニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（4-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（3-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（3-メチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（2-メチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド等を挙げることができる。

【0019】

また、（ジメチルシリレン）（ジメチルシリレン）-ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、（エチレン）（エチレン）-ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、（エチレン）（エチレン）-ビス（3-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（エチレン）（エチレン）-ビス（4, 7-ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド等及びこれらの化合物におけるジルコニウムをハフニウム、又はチタンに置換したものを挙げることができる。

【0020】

助触媒の周期律表第4属の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物としては、トリフェニルカルビニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのようなテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオン含有化合物や、トリフェニルカルビニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネートのようなテトラ（ペンタフルオロフェニル）アルミネートアニオン含有化合物が好適に使用される。

【0021】

また、有機アルミニウム化合物としては、少なくとも分子内に1個のAl-C結合を有するものである。かかる有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハライド、ジイソブチルアルミニウムハライド等のジアルキルアルミニウムハライド、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルアルモキサン等のアルキルアルモキサンが例示できる。これらの有機アルミニウム化合物の内、トリアルキルアルミニウ

ム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、アルキルアルモキサンが好ましく、特にトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロリドの混合物及びテトラエチルジアルモキサンが好ましい。有機アルミニウムとしては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等が好適に使用される。これらのメタロセン系触媒及び／又は助触媒は担持させて使用してもよく、担体としてはポリスチレン等の有機化合物、シリカ、アルミナ等の無機酸化物が挙げられる。

【0022】

重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、気相重合法、懸濁重合法等のいずれの方法でもよいし、バッチ式、連続式のいずれでもよい。

また、予め少量の α -オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等で予備重合を行ってもよい。重合温度は通常、 $-50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、重合時間は通常、1~10時間の範囲であり、圧力は通常、常圧 $\sim 300\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ の範囲である。

【0023】

本発明の造粒方法は、以下の性質を有する軟質ポリオレフィン系樹脂に、特に好ましく適用できる。

(1) 融点 (T_m-D) が $20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の結晶性樹脂である

(2) 結晶化時間が3分以上である

融点 (T_m-D) が 20°C 未満の結晶性樹脂は、室温での取扱いが困難である場合があり、 120°C を超える結晶性樹脂は、本発明の効果が効率的に得られないおそれがある。融点 (T_m-D) は、好ましくは $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $60 \sim 90^{\circ}\text{C}$ である。

尚、本発明において結晶性樹脂とは、上記融点 (T_m-D) が観測される樹脂のことをいう。

【0024】

また、結晶化時間は3分以上であることが好ましい。結晶化時間が3分未満だと結晶化の促進効果が小さいためである。

結晶化時間は、結晶化の促進効果が顕著になることから、好ましくは5分以上、より好ましくは10分以上である。

尚、結晶化時間は、示差走査型熱量計を用いて、試料を窒素雰囲気下、 190°C で3分間熔融状態とした後、液化窒素を導入し急速 ($\text{約 } 300^{\circ}\text{C/分}$) に 25°C まで降温後、この温度で保持し、試料温度が 25°C になった時点から、結晶化発熱ピークが観測されるまでの時間を意味する。

【0025】

このような軟質ポリオレフィン樹脂は、融点以下に降温しても過冷却状態になり、流動性を失わない (結晶化温度以下になってもなかなか結晶化しない)。このため、融点以下の温度でも混練中は流動状態を維持し、混練機から押出されたところで、はじめて結晶化するので、カッティングがしやすい状態にできる。

尚、軟質ポリオレフィン樹脂の融点 (T_m-D) 及び結晶化時間は、後述する立体規則性指数を調整することで制御できる。

【0026】

軟質ポリオレフィン系樹脂は、PP 立体規則性指数 [mm] が $50 \sim 90\text{ mol}\%$ のポリプロピレンであることが好ましい。

$50\text{ mol}\%$ 未満では、べたつきが発生するおそれがあり、 $90\text{ mol}\%$ を超えると加工性が低下するおそれがある。好ましくは $50 \sim 80\text{ mol}\%$ であり、より好ましくは $60 \sim 80\text{ mol}\%$ である。

尚、本発明において、PP 立体規則性指数 [mm] は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により報告された「Macromolecules, 6925 (1973)」で提案された方法に準拠して求めた値を意味する。

【0027】

また、軟質ポリオレフィン系樹脂は、PB立体規則性指数 $\{(\text{mmmm}) / (\text{mmrr} + \text{rmmr})\}$ が20以下の1-ブテン重合体であることが好ましい。PB立体規則性指数が20を超えると、柔軟性の低下や加工性の低下が生じる。

尚、本発明において、PB立体規則性指数 $\{(\text{mmmm}) / (\text{mmrr} + \text{rmmr})\}$ は、朝倉らにより報告された「Polymer Journal, 16, 717 (1984)」、J. Randallらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., C29, 201 (1989)」及びV. Busicoらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., 198, 1257 (1997)」記載の方法に準拠して、メソペンタッド分率 (mmmm) 及び異常挿入含有量 (1, 4挿入分率) を求め、PB立体規則性指数 $\{(\text{mmmm}) / (\text{mmrr} + \text{rmmr})\}$ を算出する。即ち、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルを用いてメチレン基、メチン基のシグナルを測定し、ポリ(1-ブテン)分子中のメソペンタッド分率及び異常挿入含有量を求め、PB立体規則性指数 $\{(\text{mmmm}) / (\text{mmrr} + \text{rmmr})\}$ を算出する。

【0028】

尚、PP立体規則性指数 [mm] 及びPB立体規則性指数 $\{(\text{mmmm}) / (\text{mmrr} + \text{rmmr})\}$ は、触媒の種類の調整や、重合工程時に重合温度、モノマー濃度を調整することによって制御できる。

【実施例】

【0029】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

尚、製造例にて重合した樹脂の物性は、以下の方法により測定した。

(1) 分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n)

下記の装置及び条件で測定し、質量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n より算出した。

GPC測定装置

カラム: TOSO GMHHR-H (S) HT

検出器: 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 150C測定条件

溶媒: 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

測定温度: 145℃

流速: 1.0ミリリットル/分

試料濃度: 2.2mg/ミリリットル

注入量: 160マイクロリットル

検量線: Universal Calibration

解析プログラム: HT-GPC (Ver. 1.0)

【0030】

(2) PP立体規則性指数 [mm] 及びPB立体規則性指数 $\{(\text{mmmm}) / (\text{mmrr} + \text{rmmr})\}$

上述の方法により測定した。尚、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定は、下記の装置及び条件にて行った。

装置: 日本電子(株)製JNM-EX400型 ^{13}C -NMR装置

方法: プロトン完全デカップリング法

濃度: 230mg/ミリリットル

溶媒: 1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90:10(容量比)混合溶媒

温度: 130℃

パルス幅: 45°

パルス繰り返し時間: 4秒

積算: 10000回

(3) ガラス転移温度 (T_g)、融点 (T_m-D) 及び結晶化時間

示差走査型熱量計 (DSC: パーキン・エルマー社製、DSC-7) を使用して、上述

の方法により測定した。

【0031】

製造例1

軟質系ポリオレフィン系樹脂として、メタロセン系ポリブテン-1を以下の方法により製造した。

(1) メタロセン触媒 [(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの合成]

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) のリチウム塩の 3.0 g (6.97 mmol) を THF 50 mL に溶解し -78℃ に冷却した。ヨードメチルトリメチルシラン 2.1 mL (14.2 mmol) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌した。溶媒を留去しエーテル 50 mL を加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を 3.04 g (5.88 mmol) を得た。(収率 84%)

【0032】

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に上記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を 3.04 g (5.88 mmol) とエーテル 50 mL を入れる。-78℃ に冷却し *n*-BuLi (ヘキサン溶液 1.54 M) を 7.6 mL (11.7 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌した。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン 40 mL で洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 3.06 g (5.07 mmol) を得た。(収率 73%)

¹H-NMR (90 MHz, THF-*d*₈) による測定の結果は、: δ 0.04 (s, 18H, トリメチルシリル), 0.48 (s, 12H, ジメチルシリレン), 1.10 (t, 6H, メチル), 2.59 (s, 4H, メチレン), 3.38 (q, 4H, メチレン), 6.2-7.7 (m, 8H, Ar-H) であった。

【0033】

窒素気流下で上記にて得られたリチウム塩をトルエン 50 mL に溶解する。-78℃ に冷却し、ここへ予め -78℃ に冷却した四塩化ジルコニウム 1.2 g (5.1 mmol) のトルエン (20 mL) 懸濁液を滴下した。滴下後、室温で 6 時間攪拌する。その反応溶液の溶媒を留去した。得られた残渣をジクロロメタンより再結晶化することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.9 g (1.33 mmol) を得た。(収率 26%)

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) による測定の結果は、: δ 0.0 (s, 18H, トリメチルシリル), 1.02, 1.12 (s, 12H, ジメチルシリレン), 2.51 (dd, 4H, メチレン), 7.1-7.6 (m, 8H, Ar-H) であった。

【0034】

(2) ポリブテン-1の重合

攪拌機付き、内容積 0.20 m³ のステンレス製反応器に、*n*-ヘプタンを 20 L/h、トリイソブチルアルミニウム (日本アルキルアルミ社製) を 16 mmol/h、メチルアルミノキサン (アルベマール社製) を 17 mmol/h、さらに、上記 (1) で得た (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムクロライドを 17 μmol/h で連続供給した。重合温度 60℃ で気相部水素濃度を 50 mol%、反応器内の全圧を 0.7 MPa G に保つよう 1-ブテンと水素を連続供給し、ポリブテン-1を重合した。

【0035】

得られた重合溶液に、イルガノックス 1010 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社

製) 500 ppmを処方し、内容積 3 m^3 のステンレス製脱揮槽を用いて内温 200°C にて、バッチ操作により脱溶媒を実施した。脱溶媒時間は、24時間とした。その後、溶融樹脂をギアポンプで押出し、バットに受け、室温放冷にて固化させポリブテン-1を回収した。放冷時間は、24時間とした。

【0036】

得られたメタロセン系ポリブテン-1について評価したところ、分子量分布 (M_w/M_n) は1.8、分子量 (M_w) は70,000、PB立体規則性指数 $\{(\text{mmmm})/(\text{mmrr} + \text{rmmr})\}$ は8.24 ($\text{mmmm}=71.03$ 、 $\text{mmrr} + \text{rmmr}=8.62$)、ガラス転移温度 (T_g) は -29°C 、融点 (T_m-D) は 71°C であった。また、結晶化時間は30分間以上であった。

【0037】

製造例2

軟質系ポリオレフィン系樹脂として、メタロセン系ポリプロピレンを以下の方法により製造した。

(1) 攪拌機付き、内容積 0.20 m^3 のステンレス製反応器に、n-ヘプタンを 30 L/h 、トリイソブチルアルミニウム (日本アルキルアルミ社製) を 15 mmol/h 、メチルアルミノキサン (アルベマール社製) を 15 mmol/h 、さらに、製造例1(1)で得た(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムクロライドを $15\text{ }\mu\text{mol/h}$ で連続供給した。重合温度 60°C で気相部水素濃度を $50\text{ mol}\%$ 、反応器内の全圧を 0.7 MPa に保つようプロピレンと水素を連続供給し、ポリプロピレンを重合した。

【0038】

得られた重合溶液にイルガノックス1010を500 ppm処方し、内容積 3 m^3 のステンレス製脱揮槽を用いて内温 200°C にて、バッチ操作により、脱溶媒を実施した。脱溶媒時間は24時間とした。その後、溶融樹脂をギアポンプで押出し、バットに受け、室温放冷にて固化させ、ポリプロピレンを回収した。放冷時間は24時間とした。

【0039】

得られたメタロセン系ポリプロピレンについて評価したところ、分子量分布 (M_w/M_n) は1.8、分子量 (M_w) は33,000、PP立体規則性指数 $[\text{mm}]$ は67、ガラス転移温度 (T_g) は -4°C 、融点 (T_m-D) は 70°C であった。また、結晶化時間は6分間であった。

【0040】

実施例1

製造例1で製造したメタロセン系ポリブテン-1を、加熱ジャケット付ポリマー溶解槽を使用して 100°C に加熱し、溶融状態とした。この溶融状態の樹脂を、二軸混練機 (栗本鐵工所製KRC-S1) を使用して溶融混練した。このときの条件は、スクリュウの回転速度を 96 rpm (混練機内の樹脂の滞留時間が6分間となるように調整) とし、混練機出口の樹脂温度が 60°C となるように混練機の温度を設定した (樹脂の降温速度は 6.6°C/min)。樹脂混練時における混練機の所要動力は、 $0.12\sim 0.4\text{ kW}$ であった。

尚、この混練機では、混練中の所要動力は $0.01\sim 1\text{ kW}$ であり、好ましくは $0.1\sim 0.5\text{ kW}$ である。

混練機より吐出されたポリブテン-1 (15 g) を、吐出後すぐに二枚の $300\times 300\times 6\text{ mm}$ のスチール板で挟み、60秒間放置後の粘着性について評価した。その結果、ポリブテン-1は容易にスチール板から剥がすことができ、表面粘着性が低いことが確認できた。

【0041】

比較例1

ポリブテン-1樹脂の加熱温度を 80°C とした他は、実施例1と同様に処理をした (降温速度 3.3°C/min)。得られた樹脂について実施例1と同じ粘着性評価を行なった

結果、樹脂をスチール板から剥がすことができず、表面粘着性が高いことが確認できた。

【0042】

比較例 2

ポリブテン-1 樹脂を 100℃まで加熱、熔融した後、二軸混練機を使用せず、そのまま放置し、樹脂温度が 60℃になるまで冷却した。このときの降温速度は 3.8℃/min であった。

樹脂温度が 60℃になったとき、この樹脂を実施例 1 と同様にして粘着性を評価した結果、樹脂をスチール板から剥がすことができず、表面粘着性が高いことが確認できた。

【0043】

実施例 2

ポリブテン-1 を 6 分間混練処理することにより、樹脂温度が 40℃となるように混練機の温度を調整した（樹脂の降温速度は 10℃/min）他は、実施例 1 と同様にして処理をした。得られた樹脂について、実施例 1 と同様にして粘着性を評価した結果、ポリブテン-1 は容易にスチール板から剥がすことができ、表面粘着性が低いことが確認できた。

【0044】

実施例 3

ポリブテン-1 に代えて、製造例 2 で製造したメタロセン系ポリプロピレン樹脂を使用した他は、実施例 1 と同様の処理をした。得られた樹脂について、実施例 1 と同様にして粘着性を評価した結果、ポリプロピレンは容易にスチール板から剥がすことができ、表面粘着性が低いことが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0045】

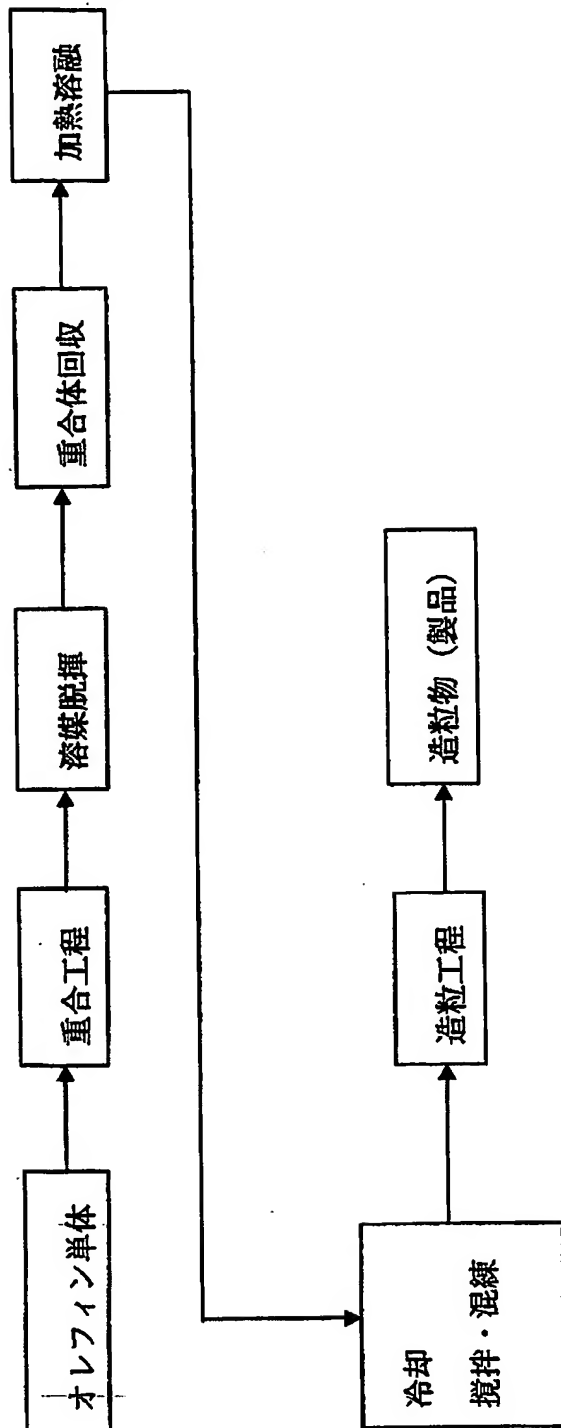
本発明の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法は、造粒時における樹脂の過度の冷却、又は造粒物表面への離型剤の塗布等が不要である。従って、造粒物の生産効率を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図 1】 本発明の造粒方法を説明するためのフロー図である。

【書類名】図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 軟質ポリオレフィン系樹脂を効率的に造粒する方法を提供する。

【解決手段】 軟質ポリオレフィン系樹脂を熔融状態とし、次いで、この樹脂を、樹脂の融点（ $T_m - D$ ）以下の温度まで降温しながら熔融混練する工程を含む、軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。この造粒方法は、造粒時における樹脂の過度の冷却、又は造粒物表面への離型剤の塗布等が不要であるので、造粒物の生産効率を向上することができる。

【選択図】 図 1

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】 平成16年 9月 8日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-424361
【承継人】
【識別番号】 000183646
【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【承継人代理人】
【識別番号】 100086759
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 喜平
【提出物件の目録】
【物件名】 承継人であることを証する書面 1
【援用の表示】 特願 2 0 0 4 - 1 9 9 6 7 5 の出願人名義変更届に添付のものを援用する。
【包括委任状番号】 0200131



特願 2 0 0 3 - 4 2 4 3 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 8 3 6 5 7]

1. 変更年月日	2 0 0 0 年 6 月 3 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号
氏 名	出光石油化学株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 2 4 3 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 8 3 6 4 6]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名 出光興産株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018616

International filing date: 14 December 2004 (14.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-424361
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.